

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant:** Maria Jose Bermejo OSES, et al.      **Examiner:** Unassigned  
**Serial No.:** Unassigned      **Group Art Unit:** Unassigned  
**Filed:** Herewith      **Docket:** 16605  
**For:** FIBRE-SOFTENING COMPOSITIONS  
CONTAINING NON-IONIC SURFACTANTS  
**Dated:** June 23, 2003

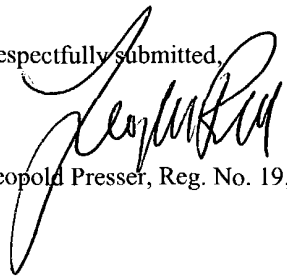
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Arlington, VA 22313-1450

**CLAIM OF PRIORITY**

**Sir:**

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. § 119 and in support thereof, herewith submit a certified copy of Spanish Patent Application 200003082, dated December 22, 2000.

Respectfully submitted,

  
Leopold Presser, Reg. No. 19,827

Scully, Scott, Murphy & Presser  
400 Garden City Plaza  
Garden City, New York 11530  
(516) 742-4343

EWG/LP:ahs

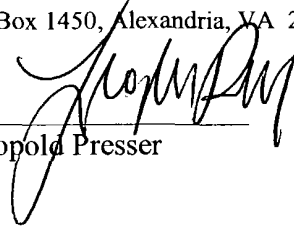
---

**CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL"**

**Express Mailing Label No.:** EV 244418547US  
**Date of Deposit:** June 23, 2003

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. § 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents and Trademarks, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, dated June 23, 2003.

Dated: June 23, 2003

  
Leopold Presser





MINISTERIO  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGIA



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

# CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200003082, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 22 de Diciembre de 2000.

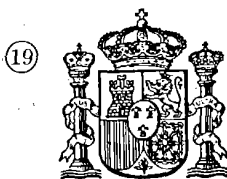
Madrid, 3 de junio de 2003

El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica.

P.D.

M. MADRUGA





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 179 757**

⑫ Número de solicitud: 200003082

⑬ Int. Cl.<sup>7</sup>: C11D 1/835

C11D 1/62

C11D 1/46

//A61K 7/075

⑭

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **22.12.2000**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2003**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **16.01.2003**

⑱ Solicitante/s: **KAO CORPORATION, S.A.**  
**Puig dels Tudons, 10**  
**08210 Barberà del Vallès, Barcelona, ES**

⑲ Inventor/es: **Bermejo Osés, María José;**  
**Vilaret Ferrer, Josep y**  
**Mumbru Tomás, Marisa**

⑳ Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

㉑ Título: **Composiciones suavizantes de fibras que contienen tensioactivos no iónicos.**

㉒ Resumen:

Composiciones suavizantes de fibras que contienen tensioactivos no iónicos.

Se describen nuevas composiciones acuosas suavizantes y acondicionadoras de textiles y otras fibras naturales y sintéticas que contienen tensioactivos de carácter no iónico y tensioactivos catiónicos o esterquats obtenidos a partir de ésteres de alcanolaminas basados en la reacción de esterificación de alcanolaminas, eventualmente alcoxiladas, con ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, eventualmente alcoxilados.

Los mencionados tensioactivos catiónicos y esterquats mejoran la eficacia acondicionadora y suavizante de las fibras naturales y sintéticas de los tensioactivos no iónicos, de manera que las composiciones suavizantes obtenidas manifiestan una elevada eficacia en el tratamiento de las fibras, tales como los textiles, el papel y los cabellos, y mejoran además la facilidad de planchado en el caso de fibras textiles y la facilidad de peinado en el de las fibras naturales.



ES 2 179 757 A1

## DESCRIPCION

Composiciones suavizantes de fibras que contienen tensioactivos no iónicos.

**Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a nuevas composiciones acuosas suavizantes y acondicionadoras de textiles y otras fibras naturales y sintéticas que contienen tensioactivos no iónicos de carácter suavizante y tensioactivos catiónicos o esterquats obtenidos a partir de ésteres de alcanolaminas basados en la reacción de esterificación de alcanolaminas, eventualmente alcoxiladas, ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, eventualmente alcoxilados.

**Estado de la técnica anterior**

Los tensioactivos catiónicos derivados de aminas vienen siendo muy utilizados desde hace décadas como agentes suavizantes y acondicionadores para todo tipo de fibras naturales y sintéticas, encontrando aplicación en campos tales como el tratamiento de las fibras textiles y del papel y los productos para la higiene del cabello.

Por motivos ecológicos, debido a su superior biodegradabilidad, se ha generalizado desde hace varios años el uso de derivados catiónicos de amina en los que las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas están interrumpidos por grupos funcionales del tipo éster, siendo los más empleados los derivados cuaternizados de ésteres de polialcanolaminas, habitualmente conocidos como esterquats, entre los que uno de los tipos más utilizados, debido a su menor coste, son los esterquats derivados de trietanolamina.

En la patente británica GB-602048 se describen ésteres oligoméricos de alcanolaminas basados en la reacción de esterificación de trietanolamina con ácidos dicarboxílicos y ácidos grasos, así como su cuaternización con cloruro de metilo o sulfato de dimetilo y su uso como agentes suavizantes para las fibras naturales y sintéticas, y en las patentes US-A-4719382 y US-A-4237016 se describe la utilización de los esterquats descritos en la patente británica antes mencionada, entre otros muchos tipos de polímeros catiónicos, como aditivos para mejorar la eficacia suavizante de los tensioactivos catiónicos que no contienen grupos éster. Además, en la solicitud de patente WO-A-9812293 se describe la utilización de los mismos esterquats oligoméricos como aditivos a incorporar en la fase acuosa de composiciones suavizantes que contienen esterquats, con el objeto de mejorar su eficacia suavizante.

En la patente Alemana DE-C-19539846 se describe la síntesis de esterquats derivados de ácidos dicarboxílicos, ácidos grasos y trietanolamina y su utilización como acondicionadores capilares, y en la patente DE-C-19715835 se describen esterquats basados en la reacción de metildietanolamina y mezclas de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos, con subsiguiente etoxilación y/o cuaternización.

En la patente WO-A-9849132 se describe la síntesis de esterquats derivados de ácido dicarboxílico/ácido graso/trietanolamina, dentro de un rango de proporciones específico seleccionado, y su utilización en composiciones suavizantes de textiles.

En la patente DE-C-19519876 se describen esterquats basados en la reacción de una trietanolamina con mezclas de ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y sorbitol y la subsiguiente cuaternización y/o etoxilación de los ésteres obtenidos.

En nuestra solicitud de patente española n° P-200000697, pendiente de publicación, se describen nuevas composiciones acuosas suavizantes de textiles que contienen tensioactivos catiónicos y esterquats de ésteres de alcanolaminas basados en la reacción de esterificación de alcanolaminas, eventualmente alcoxiladas, ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, eventualmente alcoxilados, y, opcionalmente, ácidos grasos. Además, en dicha solicitud de patente se describe la posibilidad opcional de incluir en las composiciones suavizantes objeto de la misma hasta un máximo del 40 % de tensioactivos no iónicos de carácter suavizante, expresado sobre el peso total de activo suavizante, y otras materias activas catiónicas suavizantes. En esta solicitud de patente, se describen composiciones en las cuales la materia suavizante activa está formada mayoritariamente por tensioactivos catiónicos.

Resulta bien conocido también el gran interés existente en el sector de los suavizantes y acondicionadores de fibras por la sustitución total o parcial en las composiciones suavizantes de los activos catiónicos por activos no iónicos, dado que estos últimos presentan un mejor comportamiento desde un punto de vista ecotoxicológico y medioambiental. Especialmente considerados han sido los no iónicos de tipo éster, dada su mayor biodegradabilidad y menor toxicidad.

Sin embargo, también resulta bien sabido que las composiciones basadas en los mencionados componentes no iónicos presentan un déficit de suavidad cuando se las compara con las formulaciones suavizantes convencionales. Esta cuestión se trata en al menos las siguientes patentes y solicitudes de patente: US-A-5447643, US-A-5854201, EP-A-0893490, US-A-5593614, US-A-4179382, US-A-4237016 y WO-A-981 2293.

Hasta donde conocen los autores de la presente invención, no se han obtenido formulaciones mayoritariamente basadas en tensioactivos no iónicos que ofrezcan propiedades semejantes a las formulaciones convencionales basadas principalmente en tensioactivos catiónicos.

### Resumen de la invención

El objeto de la presente invención es la utilización de los tensioactivos catiónicos y/o esterquats de ésteres obtenidos mediante la reacción de esterificación de alcanolaminas con ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, descritos en la solicitud de patente española n° P200000697, como auxiliares que mejoran la eficacia suavizante y acondicionadora de las fibras naturales y sintéticas de los tensioactivos de carácter no iónico, especialmente los que contienen grupos funcionales de tipo éster.

Dentro del objeto de la presente invención se encuentran también las composiciones acuosas suavizantes para fibras textiles que contienen como principal activo suavizante tensioactivos no iónicos que contienen principalmente grupos éster, opcionalmente alcoxilados y, como auxiliares reforzantes de la suavidad, los tensioactivos catiónicos o esterquats antes mencionados.

### Descripción de la invención

Los autores de la presente invención han descubierto de manera sorprendentemente que, aunque se empleen en proporción no mayoritaria, los tensioactivos catiónicos y/o esterquats obtenidos a partir de ésteres de alcanolaminas con ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, descritos en la solicitud de patente española n° P200000697, mejoran sensiblemente la eficacia suavizante y acondicionadora de las fibras de las composiciones que contienen más de un 40 % en peso de tensioactivos no iónicos sobre el total de materia activa suavizante. Los citados compuestos mejoran además la facilidad de planchado en el caso de las fibras textiles y la facilidad de peinado en las fibras naturales.

Aunque no debe considerarse la presente invención ligada a la teoría que se comenta a continuación, se cree que estos efectos beneficiosos pueden ser debidos a que los mencionados tensioactivos catiónicos o esterquats favorecen la deposición de tensioactivos de carácter no iónico en las fibras naturales y sintéticas.

Por todo ello, los citados compuestos pueden ser utilizados, como auxiliares que mejoran la eficacia suavizante y acondicionadora los tensioactivos no iónicos, para fabricar composiciones suavizantes y acondicionadoras de fibras basadas principalmente en tensioactivos no iónicos, o en mezclas de tensioactivos no iónicos y tensioactivos catiónicos, en las que el porcentaje de tensioactivo no iónico es superior al 40 % sobre el total del peso de la materia activa suavizante. Su empleo en las composiciones destinadas al suavizado de textiles, además de mejorar el tacto del tejido, facilita el planchado y disminuye la aparición de arrugas durante el lavado, y su uso en composiciones de acondicionamiento capilar o como aditivo en champúes, mejora la facilidad de peinado y el aspecto del cabello.

La presente invención incluye también a composiciones acuosas suavizantes para textiles u otras fibras sintéticas o naturales que contienen:

- (a) tensioactivos catiónicos o esterquats obtenibles a partir de los ésteres de alcanolamina con ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos,
  - (b) opcionalmente uno o varios tensioactivos catiónicos activos como suavizantes o acondicionadores de textiles u otras fibras, y
  - (c) uno o varios tensioactivos no iónicos acondicionadores de textiles u otras fibras,
- en las que la suma de los componentes (a), (b) y (c) está comprendida entre 2 % y 60 % en peso, de manera que, con respecto a la suma total de dichos componentes (a), (b) y (c),
- (i) la proporción ponderal del componente (a) está comprendida entre 5 y 60 %,
  - (ii) la proporción ponderal del componente (b) está comprendida entre 0 % y 30 % y
  - (iii) la proporción ponderal del componente (c) está comprendida entre 40 % y 95 %, y

siendo el resto de los componentes agua y otros componentes opcionales elegidos entre los habitualmente empleados en composiciones suavizantes acuosas para textiles.

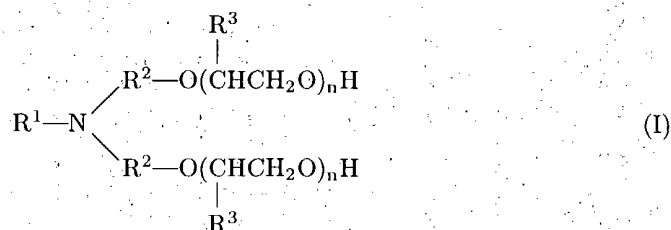
De manera preferida, las composiciones acuosas suavizantes para textiles objeto de la invención contienen entre el 3 % y el 50 % en peso de la suma de los componentes (a), (b) y (c), de manera que, con respecto a la suma total de dichos componentes (a), (b) y (c),

- (i) la proporción ponderal del componente (a) está comprendida entre 20 y 60 %,
  - (ii) la proporción ponderal del componente (b) está comprendida entre 0 % y 20 % y
  - (iii) la proporción ponderal del componente (c) está comprendida entre 40 y 80 %,

siendo el resto de los componentes agua y otros componentes opcionales elegidos entre los habitualmente empleados en composiciones suavizantes acuosas para textiles.

#### Los tensioactivos catiónicos y esterquats de ésteres de alcanolaminas

Los ésteres de alcanolaminas utilizados en la presente invención son los obtenibles mediante la reacción de esterificación de una alcanolamina de fórmula general (I)



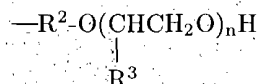
con un ácido dicarboxílico, o con un derivado reactivo del mismo, de fórmula general (II)



y con un alcohol graso, eventualmente alcoxilado, de fórmula general (III)



en cuyas fórmulas  $\text{R}^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o el resto



$\text{R}^2$  es un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{R}^3$  es hidrógeno o metilo,  $n$  es 0 o un número entero comprendido entre 1 y 20,  $\text{R}^4$  es un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ , eventualmente sustituido o insaturado, o arileno, y  $\text{R}^5$  es un grupo alquilo o alquenido  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ , lineal o ramificado.

De manera opcional pueden incorporarse también a la mezcla de reacción un ácido graso de fórmula general (IV)



en la que  $\text{R}^6$  es un grupo alquilo o alquenido  $\text{C}_6\text{-C}_{23}$ , lineal o ramificado, o bien un éster alquílico o un glicérido de dicho ácido graso, y/o un poliol eventualmente alcoxilado.

Como ejemplos de alcanolaminas que pueden ser utilizadas se pueden citar las siguientes: trietanolamina, N-metildietanolamina, N-metildiisopropanolamina y triisopropanolamina, eventualmente alcoxiladas con óxido de etileno u óxido de propileno, o mezclas de las mismas, siendo preferidas las alcanolaminas no alcoxiladas, especialmente la trietanolamina.

Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos se pueden citar, sin un propósito exhaustivo, a los ácidos succínico, málico, glutárico, adípico, sebáico, pimélico, subérico, maléico y tereftálico, y también a los



conocidos como dímeros de ácidos grasos o ácidos grasos diméricos que se obtienen por oligomerización térmica de ácidos grasos insaturados, tales como los comercializados por Unichema International bajo la denominación PRIPOL<sup>®</sup>, por ejemplo PRIPOL<sup>®</sup> 1009, o mezclas de dichos ácidos. Resulta preferido el ácido adipico.

Los alcoholes grasos de fórmula (III), eventualmente alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno, pueden ser los que provienen de grasas y aceites de origen natural, por ejemplo de sebo, palma, oliva, coco, girasol, soja, orujo, colza, etc., hidrogenados o no, siendo preferidos los alcoholes no alcoxilados que tienen mayoritariamente entre 16 y 18 carbonos.

Ejemplos de ácidos grasos que opcionalmente pueden ser incluidos en la reacción de esterificación son los procedentes de aceites y grasas vegetales y animales, tales como coco, sebo, palma, girasol, soja, oleína, orujo, colza, etc., eventualmente total o parcialmente hidrogenados, así como ácidos grasos purificados o sintéticos tales como láurico, esteárico, palmitico, oleico, linoleico, 2-etilhexanóico, etc.

Los polioles que también pueden ser incluidos opcionalmente en la reacción de esterificación pueden ser, por ejemplo, glicerina, pentaeritritol, sacarosa, glucosa, sorbitol, o glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, etc.

A los efectos de la presente invención, resulta conveniente que:

- la relación molar del ácido dicarboxílico respecto de la alcanolamina esté comprendida entre 0,2 y 1,2, preferiblemente entre 0,3 y 0,9, más preferiblemente entre 0,4 y 0,8,
- la relación molar de la suma del alcohol graso y el ácido graso respecto de la alcanolamina esté comprendida entre 0,2 y 2,0, y
- la relación molar del ácido graso respecto del alcohol graso esté comprendida entre 0 y 10, preferiblemente entre 0,1 y 5,0, más preferiblemente entre 0,5 y 1,0.

La reacción de esterificación se efectúa mediante métodos de por sí conocidos, tales como los ya descritos en la patente solicitud de patente española n° P-200000697 que se incorpora aquí como referencia.

De manera preferida, la reacción de esterificación se efectúa mediante la condensación del ácido dicarboxílico, y eventualmente el ácido graso, con una mezcla de la alcanolamina y el alcohol graso, y eventualmente el polioliol, a una temperatura comprendida entre 120°C y 220°C durante un período de 2 a 10 horas, preferiblemente a una presión reducida de unos 5 a 200 mbar y en presencia de alguno de los catalizadores ya conocidos para la esterificación de los esterquats convencionales, por ejemplo el ácido hipofosforoso o el ácido paratoluensulfónico, y también en presencia de alguno de los habituales estabilizantes y antioxidantes, tales como tocoferoles, BHT, BHA, ácido cítrico, etc. La reacción de esterificación se puede efectuar también condensando en primer lugar el ácido dicarboxílico con la trietanolamina, añadiendo después el alcohol graso.

Para el experto en la materia resulta evidente que, alternativamente, la reacción de esterificación puede ser efectuada también mediante otras técnicas convencionales, a partir de derivados reactivos de los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo sus ésteres, sus anhídridos o sus cloruros de ácido.

Con los ésteres así obtenidos se preparan los tensioactivos catiónicos y esterquats cuyo empleo en composiciones suavizantes basadas en tensioactivos no iónicos forma parte del objeto de la presente invención. Dichos tensioactivos catiónicos pueden ser los esterquats obtenibles a partir de su cuaternización con agentes alquilantes, o bien las sales de adición de los ésteres de alcanolamina con ácidos minerales u orgánicos, tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico, láctico, etc. Como tensioactivos catiónicos suavizantes de las fibras resultan preferidos los esterquats.

Dichos esterquats se obtienen a partir de los ésteres de alcanolamina objeto de la invención, mediante una reacción adicional de cuaternización, también de por sí conocida, tal como por ejemplo se describe en la solicitud de patente WO-A-9849132 antes mencionada.

Por ejemplo, la mezcla de reacción proveniente de la esterificación se hace reaccionar con productos alquilantes, tales como cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, etc., preferentemente en presencia de disolventes orgánicos que facilitan su manejabilidad, tales como isopropanol, etanol, propilenglicol, etilenglicol, dipropilenglicol, alcoholes grasos, etc., y posteriormente se procede a ajustar el pH entre 1,5 y 7,0, preferiblemente entre 2 y 4,5, mediante la adición de un ácido tal como cualquiera de los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico, etc.

*Los tensioactivos catiónicos opcionales*

Los tensioactivos catiónicos activos como suavizantes de textiles que pueden constituir el componente (b) de las composiciones suavizantes de la invención son bien conocidos por el experto.

Entre ellos se pueden citar los compuestos de amonio cuaternario cuyas cadenas hidrofóbicas no están interrumpidas por un grupo éster, por ejemplo los descritos en las patentes US-A-4719382 y US-A-4237016, entre los que el más conocido es el cloruro de dialquildimetilamonio de sebo hidrogenado, también conocido como DTDMAC, tal como el comercializado por KAO Corporation, S.A. bajo la marca QUARTAMIN® D86P.

No obstante, resultan preferidos los esterquats, descripciones de los cuales se encuentran, entre muchos otros, en los documentos ya citados en esta descripción que se incorporan aquí como referencia, entre los que se pueden citar a modo de ejemplos significativos a los siguientes:

- los diésteres cuaternizados de ácidos grasos con 1,2-dihidroxi-3-dimetilaminopropano, tal como describe la patente norteamericana US-A-4137180 y la solicitud de patente europea EP-A-0585040,
- los diésteres cuaternizados de ácidos grasos con N-metildietanolamina, tales como los descritos en la solicitud de patente francesa FR-A-1593921 y en la patente europea EP-B-0239910, por ejemplo el diéster de sebo hidrogenado cuaternizado con cloruro de metilo comercializado por KAO Corporation, S.A. bajo la marca KAOSOFT® PH,
- las sales de amidoésteres de ácidos grasos con la N-metil-N-aminopropiletanolamina, por ejemplo la comercializada por KAO Corporation bajo la marca KAOSOFT® 1,
- los diésteres cuaternizados de ácidos grasos con trietanolamina, tales como los descritos en la patente norteamericana US-A-3915867 y en una gran cantidad de patentes posteriores, por ejemplo los diésteres de sebo parcialmente hidrogenado cuaternizados con sulfato de dimetilo comercializados por KAO Corporation, S.A. bajo las marcas TETRANYL® AT-7590 y TETRANYL® L1/90.

Hay que señalar que cuando se hace referencia al término "diéster" se quiere indicar que en la mezcla el diéster es mayoritario, aunque el producto siempre puede contener cantidades variables de compuestos monoéster y, en el caso de la trietanolamina, de compuestos triéster.

También entran en esta consideración de tensioactivos catiónicos de carácter suavizante los catiónicos oligoméricos descritos en la solicitud de patente WO-A-9849132, por ejemplo los comercializados por KAO Corporation, S.A. bajo las referencias TETRANYL® PH-2 y TETRANYL® PH-5.

*Los tensioactivo no iónicos acondicionadores*

Los tensioactivos no iónicos acondicionadores de textiles u otras fibras que constituyen el componente (c), mayoritario en la fórmula, también resultan muy conocidos para el experto en la materia, y entre los mismos se pueden citar: los ácidos grasos y sus ésteres, especialmente C<sub>8-18</sub>, lineales o ramificados, alcoxilados o sin alcoxilar; los alcoholes de Guerbet alcoxilados o sin alcoxilar; los ésteres de glicerina y de poliglicerina, por ejemplo HOSTACERIN DGMS y HOSTACERIN DGI comercializados por Clariant; los ésteres de xilitol; los ésteres de sorbitán alcoxilados o sin alcoxilar, por ejemplo KAOPAN comercializado por KAO Corporation, S.A.; los ésteres de azúcares tales como, glucosa, fructosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa, ribosa, 2-desoxirribosa y sacarosa; los alcoholes grasos C<sub>8-18</sub>; los ésteres de glicerina eventualmente alcoxilados, por ejemplo LEVENOL comercializado por KAO Corporation, S.A.; los ésteres de poliglicerina etoxilados por ejemplo HOSTACERIN DGL y HOSTACERIN DGSB comercializados por Clariant; los alquilpoliglucósidos, por ejemplo AG-10LK comercializado por Kao Japan; y los ésteres de pentaeritritol alcoxilados o sin alcoxilar, por ejemplo RADIA 7171 y RADIA 7176 comercializado por Oleofina. También presentan un buen poder acondicionador los tensioactivos no iónicos con grupos amida entre los que se puede citar los derivados de aminas tales como la glucamina, por ejemplo MEDIALAN GAC y MEDIALAN GAL comercializadas por Clariant, así como los derivados de metiletanolamina, dietanolamina, isopropanolamina y monoetanolamina, con ácidos grasos, especialmente C<sub>8-18</sub>, lineales o ramificados.

Otros compuestos no iónicos que pueden ser utilizados como acondicionadores textiles son las ceras, tales como parafinas, ceras microcristalinas derivadas del petróleo así como las sintéticas.

De todos los tensioactivos no iónicos descritos resultan especialmente preferidos los siguientes: ésteres de glicerina etoxilados, monoésteres de sorbitán y ésteres de pentaeritritol, especialmente de cadena de sebo, sebo hidrogenado, palma, behénico u oleico.

*Otros componentes opcionales*

En lo que se refiere a otros componentes opcionales, sin que ello deba ser considerado como una descripción exhaustiva de todas las posibilidades, que por otra parte son bien conocidas por el experto en la materia, se pueden citar los siguientes:

- a) Otros productos que incrementan el rendimiento de las composiciones suavizantes, tales como siliconas, óxidos de amina, tensioactivos aniónicos tales como lauriletersulfato o laurilsulfato, tensioactivos anfotéricos tales como la cocoamidopropilbetaína o las alquilbetainas, sulfosuccinatos, derivados poliglucósidos, etc.
- b) Productos estabilizantes, tales como sales de aminas de cadena corta, cuaternizadas o sin cuaternizar, por ejemplo de trietanolamina, N-metildietanolamina, etc., y también tensioactivos no iónicos tales como alcoholes grasos etoxilados, aminas grasas etoxiladas, alquilfenoles etoxilados, etc.
- c) Productos que mejoran el control de la viscosidad, por ejemplo sales inorgánicas tales como cloruro cálcico, cloruro magnésico, sulfato cálcico, cloruro de sodio, etc.; productos que sirven para disminuir la viscosidad en composiciones concentradas, tales como compuestos de tipo glicólico como por ejemplo etilenglicol, dipropilenglicol, poliglicoles, etc.; y agentes espesantes para composiciones diluidas, por ejemplo polímeros derivados de la celulosa, la goma guar, etc.
- d) Componentes para el ajuste del pH, que de manera preferida está comprendido entre 1,5 y 4,5, tales como todo tipo de ácidos inorgánicos y/o orgánicos, por ejemplo clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico, etc.
- e) Agentes que mejoran la liberación de la suciedad ("soil release"), tales como los conocidos polímeros o copolímeros basados en tereftalatos.
- f) Agentes conservantes bactericidas tales como el formol, Kathon GC, Bronopol, etc.
- g) Otros productos tales como antioxidantes, colorantes, perfumes, germicidas, fungicidas, agentes anticorrosivos, agentes antiarrugas, opacificantes, abrillantadores ópticos, agentes nacarantes, etc.

Las composiciones suavizantes se pueden obtener por simple mezcla de sus componentes, hasta su dispersión o disolución, utilizando métodos bien conocidos por el experto en la materia.

Los ejemplos que siguen a continuación se exponen a efectos de proporcionar al experto en la materia una explicación suficientemente clara y completa de la presente invención, pero no deben ser considerados como limitaciones a los aspectos esenciales del objeto de la misma, tal como han sido expuestos en los apartados anteriores de esta descripción.

**Ejemplos***Ejemplos 1 a 5**Preparación de los ésteres de alcanolamina*

Los productos de la tabla 1 se preparan utilizando los reactivos en las cantidades indicadas en dicha tabla 1, de acuerdo con el siguiente método general de esterificación:

En un matraz de reacción equipado con agitador, sonda de temperatura y entrada para un gas inerte se mezclan la alcanolamina y el alcohol graso y, si procede, el poliol. Como catalizadores de esterificación se añaden: ácido hipofosforoso al 50 % en peso en cantidad suficiente como para tener 1000 ppm sobre carga total o, alternativamente, ácido paratoluensulfónico en cantidad suficiente como para tener 500 ppm sobre carga total. La mezcla se calienta en atmósfera inerte hasta 100°C, se añade el ácido dicarboxílico y, si procede, el ácido graso, subiendo la temperatura hasta 170°C, y se mantiene dicha temperatura mientras se destila el agua de esterificación, hasta que el índice de acidez de la mezcla se sitúa por debajo de 5 mg KOH/g.

Si ello procede, se somete el producto de esterificación a una reacción convencional de etoxilación con óxido de etileno.

TABLA 1  
*Reactivos utilizados en la reacción de esterificación*

Ej.	Amina	Ácido dicarboxílico	Alcohol graso	Ácido graso
1	TEA (1 Mol)	Adípico (0,5 Mol)	Sebo hidrogenado (0,6 Mol)	—
2	TEA (1 mol)	Adípico (0,7 Mol)	Sebo hidrogenado (1,2 Mol)	—
3	TEA (1 mol)	Adípico (0,8 Mol)	Sebo hidrogenado (0,2 Mol)	Sebo (0,6 Mol)
4	TEA (1 Mol)	Adípico (0,5 Mol)	Sebo hidrogenado (0,2 Mol)	Sebo (0,5 Mol)
5	MDEA (1 mol)	Adípico (0,4 Mol)	Sebo hidrogenado (0,5 Mol)	Sebo (0,6 Mol)

TEA: trietanolamina; MDEA: metildietanolamina

El producto obtenido en la esterificación, que constituye el objeto de la invención, es una mezcla muy compleja de compuestos químicos, y en forma cruda, tal cual se obtiene, resulta útil para preparar los tensioactivos catiónicos y esterquats útiles para el objeto de la invención.

Ejemplos 6 a 10.

#### *Preparación de los esterquats*

Los esterquats de la tabla 2 se preparan utilizando los reactivos indicados en dicha tabla 2, de acuerdo con los siguientes métodos generales de cuaternización:

*Cuaternización con cloruro de metilo.* El producto proveniente de la etapa de esterificación, junto con la cantidad suficiente de alcohol isopropílico como para que dicho alcohol represente entre aproximadamente un 8 % y aproximadamente un 12 % en peso respecto del producto cuaternizado crudo, y opcionalmente BHT en la cantidad necesaria como para tener 500 ppm sobre carga total, se carga en un matraz de reacción capaz de trabajar en condiciones de presión y equipado con un agitador, embudo de adición y sonda de temperatura. Se calienta la mezcla hasta 85°-90°C y se añade una cantidad ligeramente superior a la estequiométrica de cloruro de metilo, manteniendo la presión entre 2 y 3 Kg/cm<sup>2</sup>. Terminada la adición del cloruro de metilo, la mezcla de reacción se mantiene en agitación a 80°-85°C durante 1-2 horas.

*Cuaternización con sulfato de dimetilo.* El producto proveniente de la etapa de esterificación, junto con la cantidad suficiente de alcohol isopropílico y/o etílico como para que represente entre aproximadamente un 8 % y aproximadamente un 12 % en peso respecto del producto acabado y, opcionalmente, BHT en la cantidad suficiente como para tener 500 ppm sobre carga total, se carga en un matraz de reacción de 1 litro equipado con agitador, sonda de temperatura y embudo de adición. Se calienta la mezcla hasta 50°C y se añade lentamente durante 1-2 horas una cantidad ligeramente inferior a la estequiométrica de sulfato de dimetilo. Una vez terminada la adición, se mantiene la mezcla de reacción a 50°-55°C durante 3-4 horas más.

TABLA 2

*Reactivos utilizados en la reacción de cuaternización*

Ejemplo	Éster de alcanolamina	Agente alquilante
6	El obtenido en el ejemplo 1	Sulfato de dimetilo
7	El obtenido en el ejemplo 2	Cloruro de metilo
8	El obtenido en el ejemplo 3	Sulfato de dimetilo
9	El obtenido en el ejemplo 4	Sulfato de dimetilo
10	El obtenido en el ejemplo 5	Sulfato de dimetilo

Los esterquats así obtenidos son también una mezcla muy compleja de compuestos químicos y en forma cruda, tal cual se obtienen, resultan útiles para preparar composiciones suavizantes y acondicionadoras de fibras naturales y sintéticas.

## Ejemplo 11

*Comparación de la suavidad sobre textiles entre tensioactivos catiónicos convencionales y tensioactivos no iónicos*

Los ensayos de suavidad comparativos con tensioactivos catiónicos convencionales y tensioactivos no iónicos se realizan en condiciones similares a las de uso real, comparando los resultados obtenidos a dosis correspondientes a dos relaciones de materia activa suavizante respecto del peso de la fibra-textil: 0,1 % y 0,2 % de peso seco de materia activa suavizante respecto del peso del tejido.

Los ensayos se efectúan sobre toallas de algodón, efectuando cinco lavados y cinco suavizados en la fase de aclarado, uno después de cada lavado, utilizando agua de 25° HF (grados de dureza franceses), en una lavadora de la marca MIELE y utilizando el detergente comercializado en el mercado español con la marca COLON por la compañía Benckiser.

Los resultados se evalúan por medio del cálculo de la media estadística de los valores obtenidos con base en la cuantificación de la opinión subjetiva de veinte panelistas experimentados que utilizan como referencias: a) un blanco, al que se le adjudica el valor 0, consistente en una toalla de algodón después de cuyos lavados no es tratada con suavizante; y b) un valor de referencia, al que se le asigna el valor 10, correspondiente al resultado de suavidad obtenido con el producto QUARTAMIN D86P comercializado por KAO Corporation, S.A., que es cloruro de dialquildimetilamonio de sebo hidrogenado, compuesto cuaternario suavizante convencional reconocido como altamente efectivo, aunque con menor tolerancia ecológica debido a que no posee grupos éster intercalados en sus cadenas hidrofóbicas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

(Ver Tabla 3 en la página siguiente)

TABLA 3  
*Ensayos comparativos de suavidad sobre textiles*

5	Materia activa suavizante	Suavidad
	Tetraestearato de pentaeritritol	4
10	AG-10 LK	4
	KAOPAN B-10	5
15	LEVENOL TH-224	3
	MEDIALAN GAC	5
20	QUARTAMIN D86P (referencia comparativa)	10
	TETRANYL AT-7590	7

AG-10 LK es un alquilpoliglucósido comercializado por KAO Japan.

KAOPAN B-10 es un éster de sorbitán comercializado por KAO Corporation, S.A.

LEVENOL TH-224 es un éster de glicerina alcoxilado comercializado por KAO Corporation, S.A.

MEDIALAN GAC es un derivado de glucamina comercializado por Clarian.

TETRANYL AT-7590 es un esterquat convencional derivado de trietanolamina comercializado por KAO Corporation, S.A.

De los resultados expuestos en la tabla 3 se desprende con claridad que los tensioactivos no iónicos presentan una deficiencia de poder suavizante respecto de los tensioactivos catiónicos convencionales, que quizás pudiera ser atribuida a la mala absorción de los mismos sobre la fibra.

Ejemplos 12 a 24

*Composiciones acuosas suavizantes de textiles*

Mediante métodos convencionales de agitación y mezcla se preparan las composiciones suavizantes que se exponen en la tabla 4, en la que los porcentajes que se indican están referidos al peso total de la composición. Se evalúa la eficacia suavizante de dichas composiciones siguiendo el método descrito en el ejemplo 11.

En dicha tabla 4:

TETRANYL AT-7590 es un esterquat convencional derivado de trietanolamina comercializado por KAO Corporation, S.A.

MEDIALAN GAC es un derivado de glucamina comercializado por Clarian.

TETRANYL L1-90 es un esterquat convencional derivado de trietanolamina comercializado por KAO Corporation, S.A.

KAOSOFT PH es un esterquat convencional derivado de metildietanolamina comercializado por KAO Corporation, S.A.

KAOPAN SP-120 es un éster de sorbitán de cadena esteárica comercializado por KAO Corporation, S.A.

KAOPAN O-120 es un éster de sorbitán de cadena oleica comercializado por KAO Corporation, S.A.

KAOPAN B-120 es un éster de sorbitán de cadena behénica comercializado por KAO Corporation S.A.

LEVENOL TH-224 es un éster de glicerina etoxilado de cadena sebo hidrogenado comercializado por KAO Corporation S.A.

TABLA 4

*Composiciones acuosas suavizantes de textiles y su eficacia suavizante*

Ej.	Tensioactivo catiónico <sup>A</sup>	Tensioactivo no iónico	Cl <sub>2</sub> Mg	Componentes minoritarios <sup>B</sup> y agua	Suavidad
12	Esterquat ejemplo 6 (2,9 %)	MEDIALAN GAC (2,1 %)	—	Hasta el 100 %	9
13	Esterquat ejemplo 6 (5,0 %)	—	—	Hasta el 100 %	9
14	Esterquat ejemplo 7 (1,5 %)	Tetraestearato de Pentaeritritol (3,5 %)	—	Hasta el 100 %	8
15	Esterquat ejemplo 7 (5,0 %)	—	—	Hasta el 100 %	8
16	Esterquat ejemplo 8 (1,5 %)	KAOPAN O-120 (3,5 %)	—	Hasta el 100 %	8
17	Esterquat ejemplo 9 (3,0 %) KAOSOFT PH (0,5 %)	LEVENOL TH-224 (11,5 %)	0,16 %	Hasta el 100 %	10
18	Esterquat ejemplo 9 (1,0 %)	LEVENOL TH-224 (4,0 %)	—	Hasta el 100 %	9
19	Esterquat ejemplo 6 (1,5 %) TETRANYL AT-7590 (0,5 %)	KAOPAN SP-120 (3 %)	—	Hasta el 100 %	9
20	Esterquat ejemplo 10 (2 %)	KAOPAN SP-120 (3 %)	—	Hasta el 100 %	9
21	Esterquat ejemplo 10 (1 %)	KAOPAN SP-120 (4 %)	—	Hasta el 100 %	8

TABLA 4 (continuación)

*Composiciones acuosas suavizantes de textiles y su eficacia suavizante*

5	Ej.	Tensioactivo catiónico <sup>A</sup>	Tensioactivo no iónico	Cl <sub>2</sub> Mg	Componentes minoritarios <sup>B</sup> y agua	Suavidad
10	22	Esterquat ejemplo 6 (1,9 %) TETRANYL AT-7590 (1,0 %)	Tetraestearato de Pentaeritritol (2,1 %)	—	Hasta el 100 %	9
15	23	Esterquat ejemplo 10 (3,0 %) TETRANYL L1/90 (3,0 %)	Tetraestearato de Pentaeritritol (9 %)	—	Hasta el 100 %	9
20	24	Esterquat ejemplo 7 (2,9 %)	KAOPAN B-120 (2,1 %)	—	Hasta el 100 %	10

A Materia activa seca respecto del peso total de la composición.

B Perfumes, colorantes, conservantes, etc.

Los resultados de suavidad expuestos en la tabla 4 muestran que todas las composiciones que contienen tensioactivos no iónicos manifiestan una elevada eficacia suavizante, a pesar de estar éstos presentes en una proporción elevada, superior al 40 % en peso sobre el total de materia activa suavizante.

Esto indica, por comparación con los resultados mostrados en la tabla 3, que el empleo de los tensioactivos catiónicos derivados de ésteres de alcanolaminas con ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, a modo de aditivos mezclados en composiciones suavizantes basadas en tensioactivos no iónicos, mejora notablemente la eficacia suavizante de dichas composiciones suavizantes.

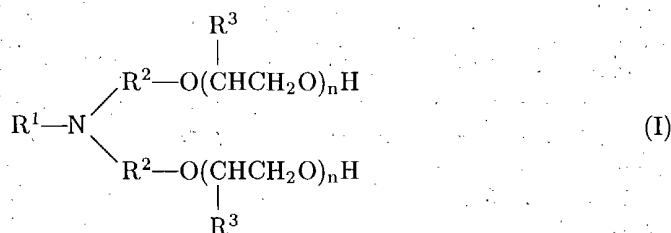
Es de destacar, tal como se observa comparando los resultados de los ejemplos 12 y 13, por un lado, y 14 y 15, por otro, que la selección del tipo de tensioactivo catiónico que contribuye al objeto de la presente invención permite que una parte muy importante del mismo pueda ser reemplazada por el tensioactivo no iónico, sin por ello perder eficacia suavizante.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de las composiciones descritas, será variable a los efectos de la presente invención.



## REIVINDICACIONES

1. El uso de tensioactivos catiónicos y/o esterquats derivados de los ésteres de alcanolaminas obtenibles mediante la reacción de esterificación de una alcanolamina de fórmula general (I)



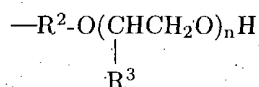
15 con un ácido dicarboxílico, o con un derivado reactivo del mismo, de fórmula general (II)



y con un alcohol graso, eventualmente alcoxilado, de fórmula general (III)



25 en cuyas fórmulas  $\text{R}^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o el resto



30  $\text{R}^2$  es un grupo alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{R}^3$  es hidrógeno o metilo,  $n$  es 0 o un número entero comprendido entre 1 y 20,  $\text{R}^4$  es un grupo alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ , eventualmente sustituido o insaturado, o arileno, y  $\text{R}^5$  es un grupo alquilo o alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ , lineal o ramificado,

35 para preparar composiciones suavizantes y acondicionadoras de fibras naturales y sintéticas que contienen más de un 40 % en peso de tensioactivos no iónicos acondicionadores de fibras sobre el total de materia activa suavizante.

40 2. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alcanolamina de fórmula (I) se selecciona entre trietanolamina, N-metildietanolamina, N-metildiisopropanolamina y triisopropanolamina, eventualmente alcoxiladas con óxido de etileno u óxido de propileno, o mezclas de las mismas.

45 3. El uso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el ácido dicarboxílico de fórmula (II) se selecciona entre los ácidos succínico, málico, glutárico, adípico, sebácico, pimélico, subérico, maléico, tereftálico y los que se obtienen por oligomerización térmica de ácidos grasos insaturados, o mezclas de los mismos.

50 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los alcoholes grasos de fórmula (III) se seleccionan entre los que provienen de grasas y aceites de origen natural, eventualmente hidrogenados y/o alcoxilados.

5. El uso según la reivindicación 4, **caracterizado** porque los alcoholes grasos de fórmula (III) se seleccionan entre los que provienen de sebo, palma, oliva, coco, girasol, soja, orujo y colza, hidrogenados o no, eventualmente alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno.

55 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se incorpora a la mezcla de reacción de esterificación un ácido graso de fórmula general (IV)



60 en la que  $\text{R}^6$  es un grupo alquilo o alquilenos  $\text{C}_6\text{-C}_{23}$ , lineal o ramificado,

o bien un éster alquílico o un glicérido de dicho ácido graso, y/o un poliol eventualmente alcoxilado.

7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque respecto de los reactivos que intervienen en la reacción de esterificación: la relación molar del ácido dicarboxílico respecto de la alcanolamina está comprendida entre 0,2 y 1,2; la relación molar de la suma del alcohol graso y el ácido graso respecto de la alcanolamina está comprendida entre 0,2 y 2,0; y la relación molar del ácido graso respecto del alcohol graso está comprendida entre 0 y 10.

8. El uso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la relación molar del ácido dicarboxílico respecto de la alcanolamina está comprendida entre 0,3 y 0,9, preferiblemente entre 0,4 y 0,8.

9. El uso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la relación molar del ácido graso respecto del alcohol graso está comprendida entre 0,1 y 5,0, preferiblemente entre 0,5 y 1,0.

10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los tensioactivos catiónicos se obtienen mediante la formación de las sales de adición de los ésteres de alcanolamina con ácidos minerales u orgánicos.

11. El uso según la reivindicación 10, **caracterizado** porque los ácidos minerales u orgánicos se seleccionan entre los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico y láctico.

12. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los esterquats se obtienen mediante la cuaternización de los ésteres de alcanolamina por reacción de los mismos con agentes alquilantes.

13. El uso según la reivindicación 12, **caracterizado** porque los agentes alquilantes se seleccionan entre cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y carbonato de dimetilo.

14. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los tensioactivos no iónicos acondicionadores de fibras se seleccionan entre los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos, especialmente  $C_{8-18}$ , lineales o ramificados, alcoxilados o sin alcoxilar, los alcoholes de Guerbet alcoxilados o sin alcoxilar, los ésteres de glicerina y de poliglicerina, eventualmente alcoxilados, los ésteres de xilitol, los ésteres de sorbitán alcoxilados o sin alcoxilar, los ésteres de azúcares tales como, glucosa, fructosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa, ribosa, 2-desoxirribosa y sacarosa, los alcoholes grasos  $C_{8-18}$ , los alquilpoliglucósidos, los tensioactivos no iónicos con grupos amida derivados de aminas tales como la glucamina, así como los derivados de metiletanolamina, dietanolamina, isopropanolamina y monoetanolamina, con ácidos grasos especialmente  $C_{8-18}$ , lineales o ramificados, las ceras, tales como parafinas, ceras microcristalinas derivadas del petróleo, así como las sintéticas, y los ésteres de pentaeritritol, especialmente de cadena de sebo, sebo hidrogenado, palma, behénico u oleico.

15. El uso, según la reivindicación 14, **caracterizado** porque los tensioactivos no iónicos acondicionadores de fibras se seleccionan entre los ésteres de glicerina etoxilados, los monoésteres de sorbitán y los ésteres de pentaeritritol, especialmente de cadena de sebo, sebo hidrogenado, palma, behénico u oleico.

16. Una composición acuosa suavizante para textiles u otras fibras sintéticas o naturales que contiene:

- (a) los tensioactivos catiónicos o esterquats definidos en las reivindicaciones 1 a 13,
  - (b) opcionalmente uno o varios tensioactivos catiónicos activos como suavizantes o acondicionadores de textiles u otras fibras, y
  - (c) uno o varios tensioactivos no iónicos acondicionadores de textiles u otras fibras,
- en la que la suma de los componentes (a), (b) y (c) está comprendida entre 2% y 60% en peso, **caracterizada** porque con respecto a la suma total de dichos componentes (a), (b) y (c),
- (i) la proporción ponderal del componente (a) está comprendida entre 5 y 60%,
  - (ii) la proporción ponderal del componente (b) está comprendida entre 0% y 30%, y
  - (iii) la proporción ponderal del componente (c) está comprendida entre 40% y 95%.

17. Una composición según la reivindicación 16, **caracterizada** porque contiene entre el 3% y el 50% en peso de la suma de los componentes (a), (b) y (c), de manera que, con respecto a la suma total de dichos componentes (a), (b) y (c),

- (i) la proporción ponderal del componente (a) está comprendida entre 20 y 60%,

- (ii) la proporción ponderal del componente (b) está comprendida entre 0 % y 20 %, y
- (iii) la proporción ponderal del componente (c) está comprendida entre 40 y 80 %.

18. Una composición según las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizada** porque los tensioactivos no iónicos acondicionadores de textiles u otras fibras se seleccionan entre los definidos en la reivindicación 14.

19. Una composición según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los tensioactivos no iónicos acondicionadores de textiles u otras fibras se seleccionan entre los definidos en la reivindicación 15.



## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C11D 1/835, 1/62, 1/46 // A61K 7/075

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0058429 A (COGNIS CORPORATION) 05.10.2000, reivindicaciones.	1-19
A	WO 9612002 A (HENKEL) 25.04.1996, reivindicaciones.	1-19
A	WO 9849132 A (KAO CORPORATION) 05.11.1998, reivindicaciones 8-12.	1-13
<b>Categoría de los documentos citados</b> X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
<b>El presente informe ha sido realizado</b> <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:		
<b>Fecha de realización del informe</b> 18.02.2002	<b>Examinador</b> P. Fernández Fernández	<b>Página</b> 1/1